Zur Kenntnis

der hydroxylierten

Naphtyl- und Phenylmethylketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosoph. Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Adolf Brief
aus Odessa (Russland).

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1891.

Zur Kenntnis

der hydroxylierten

Naphtyl- und Phenylmethylketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosoph. Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Adolf Brief
aus Odessa (Russland).

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1891.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Seinen teueren Eltern

in Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, um auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. C. Engler, wie auch Herrn Professor Dr. P. Friedländer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, welche sie mir im Laufe meiner Arbeit und meiner Studienzeit erteilten.

Karlsruhe, Dezember 1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0051

Unter den vier synthetischen Methoden zur Darstellung der Mandelsäure, sowie der analog zusammengesetzten α-Oxysäuren, hat sich die Methode, welche zuerst von Engler und Wöhrle[1]) angewandt und ausgearbeitet worden ist, in vielen Fällen gut bewährt, und sie ist besonders durch den Verlauf der dabei stattfindenden Reactionen von Interesse.

Prinzipiell abweichend von den andern drei Methoden, die den Benzaldehyd als Ausgangsmaterial der Darstellung fordern, beruht diese Methode auf der leichten Verseifbarkeit des Acetophenondibromids durch wässrige Alkalien, wobei die Reaction in der Weise vor sich geht, dass die Bromatome zunächst gegen zwei Hydroxylgruppen ausgetauscht werden.

Da aber zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden nicht vorkommen, so bildet sich zuerst Benzoylameisensäurealdehyd[2]), welcher weiter unter den notwendigen Versuchsbedingungen, d. h. bei Gegenwart von Alkalien, ein Molekül Wasser aufnimmt und sich dabei zur Mandelsäure umlagert.

Die bei diesem Verseifungsprozess verlaufenden Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XX. 2202.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. XX. 2904.

I. $C_6H_5COCHBr_2 + 2\,KOH = 2\,KBr + C_6H_5COCH(OH)_2$.

II. $C_6H_5COCH < \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C_6H_5CO.COH + H_2O = C_6H_5CH(OH).COOH$.

Dass in der That dieser Ketoaldehyd die Fähigkeit hat, sich in Mandelsäure umzulagern, hat Pechmann[1]) nachgewiesen, welcher aus Nitrosoacetophenon mit Natriumsulfit und Zersetzen der entstandenen Verbindung mit Schwefelsäure zum Benzoylameisensäurealdehyd kommt.

Durch Kochen des so erhaltenen Benzoylameisensäurealdehyds mit verdünnter Natronlauge hat Pechmann Mandelsäure dargestellt.

Mit Ausnahme einiger interessanter Abweichungen, die beim Behandeln des para-Nitroacetophenondibromids mit Kalilauge aufgetreten sind[2]), hat die Engler-Wöhrle'sche Synthese bei der Darstellung der Mandelsäure selbst und ihrer Ortho- und Metanitroderivate[3]) sowie bei der Darstellung der α und β-Naphtylglycolsäuren[4]) gute Dienste geleistet.

Dies veranlasste mich, sie auch bei dem Dioxyacetophenondibromid, in welchem die Hydroxylgruppen sich in der Metastellung befinden, anzuwenden und zu untersuchen, ob es gelingt, auf diesem Wege zu einer Dioxymandelsäure zu gelangen, und ich machte es mir desshalb zur Aufgabe, die diesbezüglichen Reaktionen eingehender zu studieren.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXII. 2558.
[2]) Zielke, Inaug.-Dissert. Rostock 1888.
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. XX. 2202.
[4]) Schweitzer, Inaug.-Dissert. Karlsruhe 1890.

War es nun an und für sich von Interesse, die Dioxymandelsäure selbst kennen zu lernen, so schien mir die Untersuchung um so mehr naheliegend und geboten, als dabei die Notwendigkeit vorherrschte, das Dioxyacetophenon selbst in einigen seiner Derivaten kennen zu lernen, besonders aber sein Verhalten gegen Brom, da man die Bildung zweier Arten von bromierten Ketonen erwarten durfte. Einmal konnte man die Verbindung voraussetzen, in der das Brom im Kerne eingetreten ist, das andere Mal eine solche, in welcher das Brom in der Seitenkette substituierend aufgetreten ist. Nur im letzteren Falle wäre es selbstverständlich möglich, zu einer Resorcylglycolsäure zu gelangen.

Zunächst war jedoch noch die Frage zu entscheiden, wie überhaupt das Dioxyacetophenon sich gegen Brom verhält, und diese Frage habe ich bei den Complikationen, die sich dabei ergaben, im Nachfolgenden zum Hauptgegenstand meiner Untersuchungen gemacht.

Aus diesem Grunde sei es mir gestattet, vorerst noch eine kurze Übersicht über die bis jetzt bekannten hydroxylierten Acetophenone zu geben, und ihre Eigenschaften sowie ihr Verhalten an der Hand der einschlägigen Litteratur zu beleuchten, wobei von vornherein bemerkt werden mag, dass dieselben, ungeachtet des grossen Interesses, welches sie darbieten, noch verhältnismässig wenig studiert sind.

Das Monooxyacetophenon, und zwar die Paraverbindung wurde zuerst von Klingel[1]) aus para-Amidoacetophenon dargestellt, unter intermediärer Bereitung

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XVIII. 2691 b.

der entsprechenden Diazochloridverbindung, welche er alsdann durch Kochen mit Wasser zersetzte.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N=N.Cl \\ CO-CH_3 \end{matrix} + H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO.CH_3 \end{matrix} + N_2 + HCl.$$

Das para-Oxyacetophenon krystallisiert aus Äther in radialen Nadeln und schmilzt bei 107°.

Michael und Palmer [1]) stellten später ein Monooxyacetophenon dar durch Erhitzen von Phenol, Chlorzink und Eisessig auf 140°.

Das auf diese Weise dargestellte Monooxyacetophenon, dessen Schmelzpunkt von Michael und Palmer mit 108° angegeben ist, dürfte wohl mit dem von Klingel dargestellten para-Oxyacetophenon identisch sein.

Ausser den Beweisgründen für die Konstitution dieses Ketons, welche von Klingel angegeben sind, liegen in der Litteratur keine weiteren Angaben über das Keton selbst und sein Verhalten vor.

Von den Dioxyacetophenonen sind von Nencky in Gemeinschaft mit Sieber und Schmidt das Resaceto- und Chinacetophenon dargestellt worden.

Das Dioxyacetophenon, in welchem die Hydroxylgruppen sich in der meta-Stellung befinden (also Resacetophenon), wurde durch Erhitzen von Resorcin, Chlorzink und Eisessig auf 145° erhalten [2]). Es krystallisiert aus Eisessig in weissen Blättchen oder Nadeln und schmilzt bei 142°.

Als eine merkwürdige Eigenschaft dieses Ketons bezeichnen Nencky und Sieber sein Verhalten gegen

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX. 62c. u. Americ. Chem. Journ. VII. 275—78.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 23 (1881) 147.

Essigsäureanhydrid. Sie bekamen immer nur eine Monoacetylverbindung dieses Ketons, niemals aber ein Diacetat. Diese Erscheinung gab Michael und Palmer Anlass, um die Konstitution dieses Ketons, resp. das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen zu bezweifeln. Ich werde noch im speziellen Teile darauf zu sprechen kommen.

Das Chinacetophenon, d. i. das Dioxyacetophenon, in welchem sich die Hydroxylgruppen in der Stellung 1 : 4 befinden, wurde auf gleiche Weise[1]) aus Hydrochinon dargestellt. Es schmilzt bei 202°.

Ausser einigen charakteristischen Merkmalen, die den Ketonen infolge des Vorhandenseins der Hydroxylgruppen zukommen, wie z. B. das oben angegebene Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, gegen Salpetersäure und bei Oxydationswirkungen, führen die Obengenannten keine weiteren mehr an. Nencky und Sieber beschäftigten sich vielmehr hauptsächlich nur mit einem Farbstoffe, Resacetein, welcher durch weitere Einwirkung von Chlorzink und Eisessig auf Resacetophenon entsteht[2]).

Analog den oben erwähnten Körpern wurde das Trioxyacetophenon aus Pyrrogallol dargestellt, eine Verbindung, die bei 168° schmilzt und weniger oxydabel ist als Pyrrogallol[3]).

Von den hydroxylierten Naphtylmethylketonen ist bis jetzt nur das Monooxy-α-Naphtylmethylketon bekannt, welches Witt zufällig bei Sulfonierung des α-Naphtols in Eisessiglösung mittelst konzentrierter

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 23 (1881) 547.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 23 541.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 23 539.

Schwefelsäure erhalten hat [1]). Ich habe dieses α-Acetonaphtol auf einem anderen Wege dargestellt und erhielt es als Hauptprodukt der Reaktion in einer guten Ausbeute [2]).

Das α-Acetonaphtol ist schwach grün gefärbt und schmilzt bei 103°.

Was nun die Konstitution dieser Körper anbelangt, so ist es nur das Monooxyacetophenon, in welchem die Stellung der Acetylgruppe zu der Hydroxylgruppe erkannt, und zwar als Parastellung festgestellt worden ist; in allen andern sind nur die relativen Stellungen der Hydroxylgruppen bekannt, da es nicht gelang, die Ketone zu Säuren zu oxydieren, um von der Konstitution derselben auf die Stellung der Acetylgruppen zu schliessen.

Bei meiner Absicht, von den Oxyketonen zu den entsprechenden Mandelsäuren durch die Dibrom-Verbindungen zu gelangen, gehört es mit zu meiner Aufgabe, zu beobachten, in wiefern die Hydroxylgruppen beim Eintritt in den Benzolkern das Verhalten des Acetophenons gegen Brom ändern.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den Phenolen besteht ja bekanntlich in der Leichtigkeit, mit welcher aus den letztern Substitutionsprodukte dargestellt werden können, und vor allem sind als solche die Nitro-, Sulfo- und Bromderivate zu bezeichnen.

Während das Brom auf das Benzol entweder nur in der Wärme und hierbei zuerst unter Bildung von

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXI. 321 a.

[2]) pag. 10.

Additionsprodukten wirkt, oder aber bei Gegenwart von Halogenüberträgern, reagiert das Brom auf das Phenol energisch schon in wässeriger Lösung und in der Kälte unter Bildung von Tribromsubstitutionsprodukten, welch' letztere Eigenschaft bekanntlich zur quantitativen Bestimmung der Phenole Anwendung findet.

Als auf einen zweiten nicht weniger wichtigen Unterschied dürfte wohl auch auf die grössere Beständigkeit der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe im Vergleich mit derjenigen der Phenole hinzuweisen sein.

Meine Untersuchungen haben die Vermutung, die ich am Anfange der Arbeit hegte, bezüglich des Eintritts des Broms bei Bromieren in die Seitenkette des Dioxyacetophenons nicht bestätigt. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass das Dioxyacetophenon, sowie andere hydroxylierte Acetophenone denjenigen Gesetzmässigkeiten unterliegen, die für die hydroxylierten Kohlenwasserstoffe als ganz charakteristisch festgestellt worden sind. Während beim direkten Bromieren des Acetophenons es bis jetzt nicht gelang, die Bromatome in den Kern einzuführen, wie es durch die Arbeiten von Engler[1]) und von Hunnius[2]) zur Evidenz erwiesen ist, treten die Bromatome bei den hydroxylierten Acetophenonen mit grösster Leichtigkeit und ausschliesslich in den Kern; nur ist hier hervorzuheben, dass man dabei die Bildung von Tribromsubstitutionsprodukten vermeiden kann, während dieselben beim vorsichtigsten Bromieren der Phenole stets als Beimengungen entstehen.

Die Analogie zwischen den hydroxylierten Kohlen-

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. IV 147 a.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. X 2006 b.

wasserstoffen und Oxy-Acetophenonen tritt nicht nur in der Leichtigkeit der Darstellung der im Kerne substituierten Halogenderivate zu Tage, sondern auch in dem chemischen Verhalten derselben. So erfolgt zum Beispiel bei den Phenolen der Austausch der Bromatome gegen Hydroxylgruppen mit relativ grösserer Leichtigkeit als bei den entsprechenden Derivaten der Kohlenwasserstoffe.

Die gleiche Eigentümlichkeit des leichten Bromaustausches zeigt sich aber in noch höherem Grade bei den hydroxylierten Ketonen. So z. B. lässt sich der Bromgehalt in dem Dibromtrioxyacetophenon durch Kochen mit Kalilauge von der Konzentration 1 : 10 fast quantitativ bestimmen. (Differenz 2—3%.)

Es scheint, dass die in den hydroxylierten Ketonen vorhandene Acetylgruppe die grössere Labilität der Bromatome verursacht.

Ebenso konnte ich konstatieren, dass die Labilität der Bromatome mit dem Eintritt von Nitrogruppen in den Kern der Ketone erheblich zunimmt, was übrigens nicht nur bei den Phenolen, sondern auch bei den Kohlenwasserstoffen als Regel gelten dürfte.

Aus dem hier folgenden experimentellen Teil lässt sich erkennen, dass in dem Verhalten der hydroxylierten Ketone die Eigenschaften der hydroxylierten Kohlenwasserstoffe zu Tage treten.

Zu meinen anfänglichen Untersuchungen diente mir als Ausgangsmaterial das Dioxyacetophenon oder, wenn man die Stellung der Hydroxylgruppen andeuten will, das Resacetophenon, wie es Nencky und Sieber nannten.

Zu dessen Darstellung wurden 1,5 Gewichtsteile Chlorzink in 1,5 Gewichtsteilen Eisessig in der Wärme gelöst, der Lösung ein Gewichtsteil Resorcin zugegeben und im offenen Kolben auf dem Sandbade erhitzt. Bei 145 —150° gerät, falls die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse eingehalten sind, die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden. Ich habe bemerkt, dass, wenn man weniger Eisessig anwendet als oben angegeben, die Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur siedet, was man aber aus unten angegebenen Gründen vermeiden muss.

Hat das Sieden begonnen, so entfernt man dann die Flamme und lässt die Reaction sich auf dem Wasserbade vollenden.

Um die Bildung harziger Produkte einerseits, andrerseits die eines Farbstoffes, Resacceins, der durch weitere Einwirkung des Eisessigs bei Gegenwart von Chlorzink auf das Dioxyacetophenon entsteht, zu vermeiden, ist es nötig, dafür Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht über 150° steigt. Das bewirkt man durch Zusatz von Eisessig. Nachdem die Reaktion be-

endet ist, giesst man die Schmelze in kaltes Wasser, wo sie alsbald zu einem Krystallbrei erstarrt.

Die abgeschiedenen rotbraun gefärbten Krystalle werden zur Entfernung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Zur weiteren Reinigung habe ich zuerst nach Vorschriften von Nencky und Sieber[1]) das Keton aus salzsäurehaltigem Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert. Da ich aber gelegentlich eines Reduktionsversuches gesehen habe, dass Zink in essigsaurer Lösung auf das Keton fast gar nicht einwirkt, den roten Farbstoff aber, von dem man hauptsächlich das Keton befreien will, vollständig zerstört, habe ich mich dieser Eigenschaft zur Reinigung des Ketons bedient. Auf diese Weise erhält man nach dem Auskochen des Ketons in einer Zn-essigsauren Lösung ganz farblose Blättchen, welche bei 144° schmelzen und über 300—305° unter partieller Zersetzung sieden, was mit den von Nencky und Sieber angegebenen Eigenschaften übereinstimmt.

Da Nencky und Sieber sich wesentlich mit dem Studium des Farbstoffes, Resacetein, beschäftigten, habe ich das Keton, da es mir für meine weiteren Untersuchungen von Interesse zu sein schien, etwas näher untersucht.

Die Reaktion zwischen Resorcin und Eisessig konnte unter Wasseraustritt nach 2 Richtungen verlaufen. Einmal konnte ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Acetyl ersetzt werden und dann wäre das Reaktionsprodukt ein bis jetzt unbekanntes Resorcinmonoacetat

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 23. c. 1.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ O-COCH_3 \end{matrix}$$

oder falls die Acetylgruppe ein Wasserstoffatom im Benzolkerne substituiert hätte, ein Dioxyacetophenon.

$$C_6H_3 \begin{matrix} (OH)_2 \\ - \end{matrix} CO-CH_3$$

Schon wegen der grossen Beständigkeit des Reaktionsproduktes $C_8H_8O_3$ gegen Verseifungsmittel, neigten sich Nencky und Sieber zu der Annahme hin, dass der Körper ein Dioxyacetophenon sei. Die Darstellung einer Acetylverbindung und Vergleich derselben mit dem zuerst von Malin[1]) dargestellten Diacetylresorcin hat zu Gunsten der obigen Annahme entschieden.

Während das Diacetylresorcin von Malin ein dünnflüssiges Öl ist, welches bei 275° siedet, ist die Acetylverbindung des Ketons ein krystallinischer Körper, der bei 72° schmilzt und gegen 300° siedet.

Das Dioxyacetophenon sublimiert in ganz feinen Nadeln, unter unbedeutender Zersetzung und ist charakterisiert durch die weinrote Färbung, welche eine Spur desselben in Wasser gelöst mit Eisenchlorid giebt; es ist beständig und in den meisten Solventien leicht löslich.

Oxydationsversuche.

In der Absicht, eine Dioxylbenzoesäure zu erhalten, um daraus auf die Konstitution des Ketons schliessen zu können, haben Nencky und Sieber das Keton mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt. Ausser Essigsäure und unverändertem Keton erhielten sie keine fassbaren Produkte. Auch Salpetersäure führte nicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 78.

zum erwünschten Resultate, da sie dabei ein Nitroprodukt lieferte.

Ich reihte diesen Oxydationsversuchen noch die mit Kaliumpermanganat und Ferricyankalium an, aber ohne Erfolg; auch Schmelzen mit Kali, eine Methode, die bei der Oxydation der Homologen des Phenols im allgemeinen gut anwendbar ist, führte nicht zum Ziele, da das Keton dabei zerstört wird und sich kohlensaures Kalium und wahrscheinlich Resorcinkalium bildet.

Diese letzte Methode versagte auch Tiemann [1]) bei der Oxydation der Resorcylaldehyde, dem überhaupt alle Versuche in dieser Richtung fehlschlugen. Die Oxydation der Aldehyde gelang auf einem Umwege durch Oxydation der Aethyläther. Dieses Verfahren wird vielleicht zur Oxydation des Dioxyacetophenons anwendbar sein. Um so mehr liegt jetzt die Erforschung der Konstitution der Ketone durch Oxydation ihrer Äther nahe, als Gattermann [2]) die Darstellung dieser Äther auf bequemem Wege, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid und Acetylchlorid auf den Diaethyläther des Resorcins, gelungen ist. Das Trioxyacetophenon wird von Kali noch mehr angegriffen und fast vollständig zerstört und hinterlässt braune unfassbare Produkte.

Phenylhydrazinverbindung.

Zum Nachweis des Ketoncharakters der obigen Verbindung, welcher durch die Arbeiten von Nencky nicht direkt konstatiert ist, und von Michael sogar für

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. X. 2221 b.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXIII. 1199 b.

unwahrscheinlich gehalten wurde[1]), habe ich die Phenylhydrazin- und Hydroxylaminverbindung dargestellt.

Die Phenylhydrazinverbindung erhielt ich, indem ich das Keton mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmte, bis die Lösung trübe wurde. Nach Zusatz von etwas Wasser scheidet sich nach dem Erkalten das Kondensationsprodukt in gelben, aus ganz feinen, verfilzten Nadeln bestehenden Flocken aus. Nachdem diese, um sie vom Phenylhydrazin zu befreien, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert waren, zeigten sie den Schmelzpunkt 160°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2765 g Substanz gaben

27 cbm N bei 10° und 752 B. N = 11,99%

0,2125 g gaben 0,1125 g H_2O, was

0,0125 g H entspricht = 5,88% und

0,5427 CO_2 = 0,148 g C = 69,64%

Gefunden:	Berechnet:
N 11,99%	11,57%
C 5,88%	5,78%
H 69,64%	69,42%

Der chemischen Zusammensetzung nach ist sie:

$$C_6H_3 < \begin{matrix} (OH)_2 \\ C - CH_3 \\ \| \\ N \end{matrix} . NHC_6H_5.$$

Die Phenylhydrazinverbindung ist in Eisessig, Benzol, Chloroform, Aether und Alkohol löslich, von denen

[1]) Anmer. Chem. Jour. VII. 275.

aber bloss die letzten als Krystallisationsmittel benutzt werden können.

Hydroxylaminverbindung.

Neben Phenylhydrazinverbindung ist die Hydroxylaminverbindung die wichtigste, welche für die Ketone charakteristisch ist.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Keton in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin gekocht und währenddessen Soda zugesetzt, so lange noch Kohlensäure entwich, und als die Lösung alkalisch war, einige Minuten noch gekocht. Nach dem Erkalten oder nach Zusatz von Wasser fällt die Verbindung in harten prismatischen Nadeln aus, die aber unrein und grün gefärbt sind. Zur Reinigung werden sie aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert.

Die Hydroxylaminverbindung stellt harte, farblose, ziemlich grosse prismatische Nadeln vor, die gegen 204° unter partieller Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist sehr beständig. Durch Reduktionsmittel wird sie nicht so leicht wie die andern Acetoxime in das entsprechende Amin übergeführt. Dasselbe Ketoxim entsteht auch, wenn man die alkalische Lösung des Ketons mit einem Überschuss einer Hydroxylaminlösung versetzt. Aus der Lösung fällt alsdann Essigsäure das gebildete Ketoxim, welches auf die übliche Weise gereinigt bei 204° C. schmilzt.

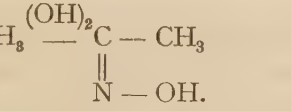
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2985 g Substanz gaben 20 cbm N
bei 10° und 753 B. N = 7,94 %

0,2003 g Substanz gaben 0,1015 g
Wasser oder 0,0113 g H = 5,64 % und
0,4259 CO_2 = 0,161 C = 57,01 %

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,38 %	7,94 %
C = 57,01 %	57,48 %
H = 5,38 %	5,64 %.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach ist sie also:



Diese Verbindung ist in Eisessig, Alkohol, Äther in der Wärme löslich.

Zum Nachweis des Phenolcharakters des von Nencky und Sieber erhaltenen Körpers suchte ich diejenigen Verbindungen darzustellen, die obige Körper charakterisieren.

Acetylverbindung.

Um sich von der Konstitution des Ketons zu überzeugen, haben Nencky und Sieber die Monoacetylverbindung durch Kochen des Ketons mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Es lag mir nun sehr daran, die Diacetylverbindungen zu erhalten, um auf diesen Körper mit Brom einzuwirken und zu untersuchen, ob es dann gelingt, das Brom in die Seitenkette eintreten zu lassen, da schon die anfänglichen Vorversuche zeigten, dass das Brom in den Kern eintritt.

Ich wandte zur Acetylierung Chloracetyl an. Dasselbe löst das Keton schon in der Kälte unter Salzsäureentwickelung. Ein Überschuss von Chloracetyl

wurde mit dem Keton eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt, und da das Produkt sich nicht krystallisationsfähig zeigte, wurde es durch Destillation gereinigt. Fast das ganze Produkt ging zwischen 290—300° über und erstarrte in der Vorlage. Nochmals fraktioniert ging es bei 303—305° über und erstarrte in der Vorlage zu schönen weissen Krystallen, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 70° ergaben.

Dem Schmelzpunkte und der Analyse zufolge erwies sich der Körper als schon bekanntes Monoacetat des Resacetophenons. Die merkwürdige Eigenschaft dieses Ketons, mit Essigsäureanhydrid bloss ein Monoacetat zu bilden, hat sich auch bei meinen Versuchen mit Chloracetyl mithin bestätigt. Sogar die übliche Methode, durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die sämtlichen Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu ersetzen, versagte mir. Die tiefblaue Färbung der wässerigen Lösung des Acetats mit Eisenchlorid bestätigte das Vorhandensein einer intakten Hydroxylgruppe.

Die Unmöglichkeit der Bildung des Diacetats veranlasste Michael und Palmer[1]), dem von Nencky erhaltenen Körper folgende Formel zuzuschreiben:

$$C_6 H_4 O_2 . C (OH) . CH_3,$$

nach welcher der vorliegende Körper kein Keton wäre, welche Annahme jedoch durch die Phenylhydrazin- und Hydroxylaminverbindung als nicht berechtigt erkannt werden muss.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX. 62 c. Ref.

Dibenzoyläther.

Nach den bisherigen Untersuchungen reagieren die Phenole mit Benzoylchlorid derart, dass die Hydroxylwasserstoffe partiell oder vollständig durch Benzoylgruppen ersetzt werden.

Ich versuchte zuerst durch direktes Vereinigen der beiden Ingredienzien das Dibenzoat des Ketons zu gewinnen. Es resultierte aber ein Produkt, welches sich sehr schwer reinigen lässt. Ich nahm von diesem Verfahren Abstand und bediente mich der von Baumann [1]) zuerst angegebenen und von Hinsberg und Utransky [2]) geprüften Methode für den Nachweis und die Bestimmung der mehrwertigen Alkohole. Ich verfuhr bei der Benzoylierung so, dass ich das Keton, Natronlauge und Benzoylchlorid (auf ein Teil Benzoylchlorid zehn Teile 10% Natronlauge) in einer Schüttelflasche so lange unter Abkühlung schüttelte, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwand, wozu schon 8—10 Minuten genügen. In allen Fällen war nach Zersetzung des Benzoylchlorids stark alkalische Reaktion vorhanden. Die ausgefallenen gelblichen Knollen wurden abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 70°, löst sich leicht in Benzol, Äther und Eisessig. Wegen der vollständigen Zersetzung konnte nicht destilliert werden, nicht einmal im stark verdünnten Raume. Die Benzoylverbindung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, ein Beweis, dass die beiden Hydroxylwasserstoffe zersetzt sind. Der Analyse zufolge, welche folgendes Resultat ergeben hat:

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX 3218.
[2]) Lieb. Ann. 254 Heft 2, S. 252.

Gefunden:	Berechnet:
C = 73,01%	C = 73,33%
H = 4,68%	H = 4,44%

kommt der Verbindung folgende Formel zu

$$C_6 H_3 < \begin{matrix} (O \cdot C_6 H_5 CO)_2 \\ CO - CH_3 \end{matrix}.$$

Monobenzoyläther.

Nachdem das Dibenzoat des Resacetophenons abfiltriert ist, säuert man das Filtrat an, dabei fällt ein gelblicher krystallinischer Niederschlag aus, der, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 120° darstellt. Diese Verbindung wird in einer viel grösseren Menge als die vorige gebildet. Sie giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden:	Berechnet:
C = 70,46%	C = 70,31%
H = 4,96%	H = 4,70%.

Diaethyläther.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich in der Weise, dass ich eine Lösung von einem Molekül Dioxyacetophenon und zwei Molekülen Natrium in absolutem Alkohol mit mehr als zwei Molekülen Jodaethyl einige Stunden am Rückflusskühler kochte und danach mit Wasser und Natronlauge verdünnte. Der alkalisch reagierenden Lösung entzieht man mittelst Äther das gebildete Diaethylresacetophenon. Das von dem in verdünnter Alkalilösung schwer löslichen Monoaethylresacetophenon nur schwierig zu befreiende Re-

aktionsprodukt wurde in ätherischer Lösung nochmals mit verdünnter Alkalilösung in der Wärme behandelt. Das von Äther aufgenommene Diaethylresacetophenon wurde alsdann über Chlorcalcium getrocknet und im luftverdünnten Raume stehen gelassen. Es wurde zum grössten Teil fest und krystallisierte aus in Form von kleinen Krystallen, die bei 68° schmelzen. Die Flüssigkeit, die von den Krystallen abgegossen war, scheint Monoaethylresacetophenon zu sein, was durch den höchst charakteristischen, unangenehmen Geruch zu erkennen ist (s. w. u.).

Diaethylresacetophenon ist in kaltem wie in warmem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig. Mit Eisenchlorid giebt diese Verbindung keine Färbung.

Dieses Keton giebt mit konzentrierter Salpetersäure eine charakteristische Farbenreaktion, und zwar eine prächtige grüne Färbung. Das Keton ist gegen Alkalien beständig.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,23%	C = 69,01%
H = 7,69%	H = 7,74%.

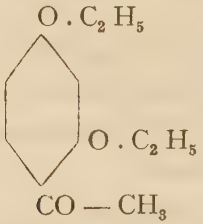
Der oben beschriebenen Verbindung kommt folgende Formel zu:

$$C_6H_3 \overset{(O\,.\,C_2H_5)_2}{\text{———}} CO\,.\,CH_3.$$

Dieselbe Verbindung wurde neulich auf einem andern Wege von Gattermann, Ehrhardt und Maisch[1]) dargestellt. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXIII, 1207.

Aluminiumchlorid auf Resorcindiaethyläther erhielten sie dieses Keton direkt. Nach Reinigung, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, schmolz es bei 67—68°, was mit den Eigenschaften meines Ketons übereinstimmt, so dass die beiden Ketone auf ganz verschiedenen Wegen dargestellt, wohl mit einander identisch sein dürften. Was die Konstitution des von Gattermann erhaltenen Ketons anbelangt, so neigt sich Gattermann zu der Annahme hin, dass die Konstitution aller Wahrscheinlichkeit nach folgender Formel entspricht:



und zwar aus dem Grunde, dass bei sämtlichen Friedel-Craft'schen Ketonsynthesen, die Gattermann und seine Mitarbeiter mit den Phenoläthern ausgeführt haben, sich gezeigt hat, dass die Acetogruppe in die Parastellung zu den Aethotylgruppen eingetreten ist, was sie durch direkte Versuche nachweisen konnten. Da aber in der oben beschriebenen Verbindung die Parastellungen zu den beiden gleichwertigen Aethotylgruppen frei sind, so soll auch in diesem Falle, analog den anderen, die Konstitution des Diaethotylacetophenons dem oben angebrachten Schema entsprechen. Auffallend ist es jedenfalls, dass nach zwei im Grunde so ganz verschiedenen Reaktionen identische Körper entstehen. Die Oxydation dieses Ketons wird sicherere Schlüsse zur Ermittelung der Konstitution liefern.

Die auffallende Erscheinung, dass im Dioxyacetophenon mit Vorliebe und zum grössten Teil nur ein Hydroxylwasserstoff durch Acetyl, Benzoyl und Aethylgruppen direkt ersetzt wird, stimmt mit der Eigenschaft dieses Ketons, hauptsächlich Mononatriumsalz zu bilden, überein.

Monoaethyläther.

Aus der mit Äther ausgeschüttelten alkalischen Lösung scheidet sich beim Ansäuren ein braungefärbtes Öl ab, welches zur Reinigung unter vermindertem Drucke fraktioniert werden muss.

Der Siedepunkt ist unkonstant; es ist höchst wahrscheinlich, dass hier zwei isomere Monoaethyläther vorliegen. An der Luft bräunt sich der Äther, wird zähe, aber nicht fest, besitzt einen sehr unangenehmen charakteristischen Geruch. Der Monoaethyläther ist schon in der Kälte in Alkohol und Äther, sowie in Eisessig leicht löslich. Gegen verdünnte Alkalien ist er sehr beständig. Das Verhalten gegen Eisenchlorid weist auf eine intakte Hydroxylgruppe hin.

Entweder infolge der Verunreinigung oder der Zersetzung an der Luft ergaben zwei Analysen keine guten Resultate.

Auf Grund des oben Beschriebenen kann man mit Sicherheit behaupten, dass bei der Einwirkung von Eisessig auf Resorcin und Chlorzink eine Wasserabspaltung in der Weise vor sich geht, dass ein Keton entsteht, und zwar ein Dioxyacetophenon von der Konstitution

$$C_6 H_3 \overset{(OH)_2}{\text{—}} CO - CH_3,$$

nicht aber von dieser

$$C_6 H_4 O_2 . C(OH) . CH_3,$$

die von Michael und Palmer aufgestellt worden ist und nach welcher nur eine Hydroxylgruppe in der Verbindung vorhanden sein musste.

Einwirkung von Brom auf Resacetophenon.

Beim Einwirken von Brom auf das Dioxyacetophenon dürfte man, wie ich schon in der Einleitung angedeutet habe, die Bildung zweier Arten von bromierten Dioxyacetophenonen erwarten. Einmal konnte man eine Verbindung voraussetzen, in der das Brom im Kern eingetreten ist

$$C_6 HBr_2^{(OH)_2} COCH_3,$$

das andere Mal eine solche, in welcher Brom die Wasserstoffatome in der Seitenkette substituiert hat

$$C_6 H_3^{(OH)_2} — CO . CHBr_2.$$

Bei der Bromierung des Acetophenons bekam man, wie bei derjenigen von α- und β-Naphtylmethylketon, stets Bromsubstitutionsprodukte, in denen das Brom in der Seitenkette substituiert hat.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen entsprachen nicht den zuerst gehegten Erwartungen, dass die Substitution analog derjenigen des Acetophenons sein wird, indem es sich im Verlaufe derselben herausstellte, dass das Brom ausschliesslich den Kern substituiert, aus den Gründen, die ich in der Einleitung bereits angebracht habe.

Ich habe unter verschiedenen Versuchsbedingungen gearbeitet, da aber diese von keinem Einflusse auf die

Art der Substitution sind, habe ich es für vorteilhaft gefunden, auf folgende Weise zu verfahren:

Zu einer Lösung von Dioxyacetophenon in Eisessig wird etwas mehr als die berechnete Menge Brom, entweder zur bequemeren Abwägung ebenfalls in Eisessig gelöst oder aus einer Bürette, allmählich zugegeben und erwärmt. Die entfärbte heisse Lösung (die warme Lösung wird oft schon beim Zugeben des Broms entfärbt) wird bis zur entstehenden Trübung mit Wasser verdünnt. Darauf krystallisiert der grösste Teil des Dibromids aus; der Rest wird aus der Mutterlauge durch Wasser gefällt. Neben Dibromid entsteht stets etwas Monobromid, welches sich jedoch vom ersten dadurch trennen lässt, dass man das Produkt entweder aus Alkohol oder Eisessig in reichlicher Menge umkrystallisiert, in welchen Solventien das Monobromid viel leichter löslich ist.

Die Dibromverbindung besitzt ein grosses Krystallisationsvermögen, indem es aus Alkohol in schönen Tafeln, welche etwas gelblich sind, krystallisiert.

Der Schmelzpunkt liegt bei 173°, Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1272 g Substanz gaben
0,1532 g Ag Br, was
0,066 g Br entspricht.

II. 0,2819 g Substanz lieferten
0,3417 g Ag Br, was
0,1455 g Br entspricht.

Gefunden Br	Berechnet für:
I. 51,10 %	$C_6HBr_2\overset{(OH)_2}{—}COCH_3$
II. 51,58 %	Br = 51,61 %.

Eisessig, Alkohol sind in der Wärme vorzügliche Lösungsmittel für das Dibromid, ferner lösen es Schwefelkohlenstoff und Benzol. In kaltem Wasser ist das Dibromid unlöslich. Durch längeres Kochen mit Wasser verändert es sich nicht, auch nicht bei 120—130° im zugeschmolzenen Rohre.

Mit Phenylhydrazin giebt das Dibromid eine in rotgelben Prismen krystallisierende Verbindung, die in Alkalien mit einer dunkelgelben, in's rote gehenden Farbe löslich ist, indem sie sich hierbei wahrscheinlich zersetzt.

Nitrodioxydibromacetophenon.

Bevor ich diese Verbindung beschreibe, will ich die Darstellung des Nitrodioxyacetophenons selbst angeben. Nencky und Sieber geben an, dass sie beim Behandeln des Ketons mit Salpetersäure nur ein Mononitroketon erhalten haben. Bei meinen Versuchen aber, d. h. beim Behandeln des rohen Ketons mit der dreifachen Menge konzentrierter Salpetersäure, bekam ich ein Produkt, welches nicht ganz in Alkohol löslich war, vielmehr durch Alkohol sich aus zwei Verbindungen bestehend erwies.

Der in Alkohol schwer lösliche Teil schmolz nachdem er gereinigt war, bei 145°, war also ein Mononitroresacetophenon nach den Angaben von Nencky[1]); und der zweite Teil, viel leichter löslich in Alkohol, schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124°.

Einer Analyse zufolge, welche folgendes Resultat ergeben hat, ist es ein Dinitrodioxyacetophenon.

[1]) C. loc. pag. 151.

Gefunden:	Berechnet:
N = 11,26 %	N = 11,57 %.

Auch den äusserlichen Merkmalen nach ist das Dinitroacetophenon vom Mononitroacetophenon verschieden.

Das erstere stellt feine, schwach gelbliche, verfilzte Nadeln vor, vom Schmelzpunkt 124°, die in Alkohol sehr leicht löslich sind und dadurch sich vom schwer löslichen Mononitroacetophenon leicht trennen lassen. Mononitroacetophenon ist in Eisessig und Benzol löslich.

Der Verbindung kommt somit folgende Formel:

$$C_6 H (NO_2)_2 (OH)_2 COCH_3.$$

Solange ich das Gemisch dieser beiden Nitroverbindungen bromieren wollte, bekam ich als Reaktionsprodukt eine schmierige Masse, von der ich niemals eine Verbindung mit konstantem Schmelzpunkte erhalten konnte. Erst beim Bromieren der vorher von einander isolierten Nitroverbindungen gelangte ich zu einheitlichen Bromderivaten.

Mononitrodibromdioxyacetophenon

wurde dargestellt analog dem Dibromdioxyacetophenon. Zu einer Lösung von reinem Nitroketon in Eisessig wird die berechnete Menge Brom aus einer Bürette allmählich zugegeben und erwärmt. Die entfärbte Lösung wird mit etwas Wasser bis zur entstehenden Trübung verdünnt. Das Dibromid fällt zum grössten Teil dabei aus, der Rest wird alsdann mit Wasser aus der Mutterlauge gefällt.

Das Dibromid krystallisiert aus Alkohol in gelben kleinen Nadeln, die bei 135° schmelzen. Seinen Eigen-

schaften nach ist das Dibromid ein vorzüglicher intensiver gelber Farbstoff.

Analyse ergab folgende Resultate:

Berechnet für $C_8 H_5 O_5 Br_2 N$	Gefunden:
N — 5,49%	N — 5,86%
Br — 62,74%	Br — 62,53%.

Das Bromderivat des Dinitrodioxyacetophenons schmilzt bei 133° und ist der vorigen Verbindung in ihrem chemischen Verhalten gleich, besitzt zugleich aber fast gar keine färbende Eigenschaft.

Da die andern hydroxylierten Acetophenone, resp. das Verhalten ihrer Bromderivate denjenigen des Dioxyacetophenons sich als vollständig analog aus den Versuchen erwiesen haben, so will ich zuerst die Verbindungen selbst beschreiben, indem ich es mir vorbehalte, die Beweise für die Konstitution, sowie das Verhalten der Bromide speziell gegen Alkalien, was am meisten massgebend ist für die oder jene Ansicht, zusammenfassen und zuletzt auseinandersetzen.

Gallaceto- oder Trioxyacetophenon.

Dieses Ausgangsprodukt wurde dargestellt auf dieselbe Weise wie das zuvor beschriebene Keton, nämlich durch Erhitzen von einem Teil Pyrrogallol mit 1,5 Teilen Chlorzink in 1,5 Teilen Eisessig gelöst im offenen Kolben auf dem Sandbade bis auf 145°.

Die erhaltene Schmelze wurde in viel Wasser gegossen und die ausgeschiedenen, rotbraun gefärbten Krystalle abgesaugt und nach meinem Verfahren, d. h. durch Auskochen in einer Zink-essigsauren Lösung gereinigt. Das auf diese Weise gereinigte Keton stellt

weisse, dünne Nadeln vor, die bei 168° schmelzen, und, wie ich gefunden habe, hat es denselben Siedepunkt wie das Dioxyacetophenon, wird aber beim Destillieren mehr als das erste Keton zersetzt.

Da das Gallacetophenon auf ganz dieselbe Weise wie das Dioxyacetophenon dargestellt wurde, so glaubte Nencky für diese Verbindung dieselbe Konstitution annehmen zu dürfen, wie für das Dioxyacetophenon, d. h. er fasste das als Pyrrogallol auf, in welchem ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch die Acetylgruppe ersetzt ist. Ich habe diese Annahme durch Darstellung der Hydroxylamin- und Phenylhydrazinverbindungen bestätigt.

Phenylhydrazinverbindung des Trioxyacetophenons.

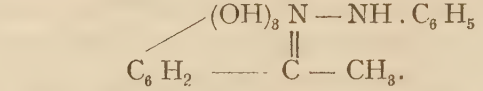
Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Keton mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin in einer absolut alkoholischen Lösung gekocht und dann in Wasser gegossen, wobei die Verbindung in gelben Flocken ausfiel, die an der Luft in unreinem Zustande infolge der leicht oxydablen Natur des der Verbindung zugrunde liegenden Ketons bald braun wird. Zur Reinigung wird die Phenylhydrazinverbindung mit sehr verdünnter Salzsäure nachgewaschen und zuerst aus Alkohol und dann aus Äther umkrystallisiert.

Die Verbindung krystallisiert aus Äther beim Verdunsten desselben in leicht zerbrechlichen, durchsichtigen Prismen von gelber Farbe, die bei 163° schmelzen.

Der Analyse zufolge, welche folgendes Resultat ergeben hat:

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3N_2$	Gefunden:
C = 65,11 %	C = 64,82 %
H = 5,42 %	H = 5,63 %
N = 10,52 %	N = 10,97 %

kommt der Verbindung folgende Formel zu:



Diese Verbindung ist in kochendem Wasser, dann in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther leicht löslich und oxydiert sich an der Luft allmählich.

Hydroxylaminverbindung des Trioxyacetophenons.

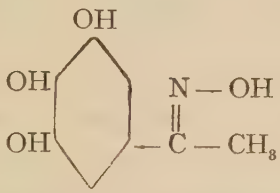
Diese Verbindung stellte ich dar durch Kondensieren des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin in üblicher Weise durch Kochen der beiden Ingredienzien in Alkohol. Schon beim Zusammenmischen tritt eine fühlbare Wärmeerhöhung ein. Während des Kochens wurde die Lösung mit Soda alkalisch gemacht. Da bei längerem Stehen die Verbindung sich in dieser Lösung nicht krystallisationsfähig erwies, habe ich sie mit Äther extrahiert. Nochmals aus Äther umkrystallisiert stellt die Hydroxylaminverbindung des Gallacetophenons gräulich weisse, glänzende kleine Nädelchen vor, die keinen konstanten Schmelzpunkt zeigten, trotzdem eine Analyse der Verbindung gut treffende Zahlen ergab, nämlich:

C = 52,34 %
H = 5,16 %
N = 7,98 %

Berechnet für $C_8 H_9 O_4 N$:

C = 52,51 %
H = 4,91 %
N = 7,65 %.

Ihr zufolge kommt der Verbindung folgende Formel zu:



Durch ihre leichte Löslichkeit in heissem Wasser, Alkohol, Äther und in sämmtlichen Solventien ist die Hydroxylaminverbindung ausgezeichnet.

Dibromgallacetophenon.

Man erhält diese Verbindung, indem man das Keton in der Wärme in Eisessig löst und zu der Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Brom aus einer Bürette allmählich zugiebt. Am besten verfährt man so, dass man die folgende Portion Brom zutropfen lässt, nachdem die vorgehende entfärbt ist. Zuletzt wird die Lösung noch etwas erwärmt und aus der mit wenig Wasser verdünnten Lösung fällt dann das Dibromid etwas tief gelb gefärbt aus. Diese Farbe bleibt unverändert, wenn man sogar etwas schweflige Säure zu dieser Lösung zugiebt. Zur Reinigung wird das Dibromid in Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in der Siedehitze gelöst und dann umkrystallisiert. Zuerst fällt es farblos aus, wird aber an der Luft wieder gelb gefärbt,

Das Dibromid besitzt auch die Eigenschaft, gebeizten Katun zu färben.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende gut treffende Resultate:

Berechnet für $C_8 Br_2 O_4 H_6$

$$Br = 55{,}21\,\%.$$

Gefunden: 0,284 g Substanz gaben 0,3681 g AgBr oder 0,1565 g Br = 55,10 %.

Die Verbindung schmilzt bei 96—97°. Sie ist nicht so beständig wie das Dioxydibromacetophenon, wird von kochendem Wasser schon teilweise angegriffen, ist leicht oxydabel, infolgedessen färbt sie sich an der Luft, ist ferner in viel kochendem Wasser, Eisessig, Alkohol löslich und liefert schliesslich mit Phenylhydrazin eine Verbindung, die für die Beweislieferung der Konstitution dieser Verbindung von gewissem Interesse ist.

Monooxydibromacetophenon.

Zur Gewinnung dieser Verbindung verfuhr ich ganz analog wie bei der Darstellung der bereits beschriebenen Dibromverbindungen.

Das para-Oxyacetophenon wurde aus para-Amidoacetophenon durch Diazotieren und durch Eliminieren der Diazogruppe durch Kochen mit Wasser erhalten.

In der Schwefelkohlenstofflösung des Ketons giebt man die berechnete Menge Brom hinzu und erwärmt die Lösung auf dem Bade, bis sie entfärbt wird.

Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs krystallisiert die Dibromverbindung in harten prismatischen Nadeln.

Das α-Acetonaphtol oder Monooxy-α-Naphtylmethylketon.

$$\alpha - C_{10} H_6 (OH) - CO - CH_3$$

Ich habe diesen Keton in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, um zu sehen, ob nicht, infolge der wenig säureähnlichen Natur des Naphtols, die Bromatome die Seitenkette substituieren werden.

Das Monooxy-α-Naphtylmethylketon wurde zufällig und als Nebenprodukt gelegentlich der Sulfonierung des α-Naphtols in Eisessig mittelst konzentrierter Schwefelsäure von Witt[1]) erhalten. Da bei diesem Verfahren die Ausbeute an Keton vieles zu wünschen übrig lässt, versuchte ich es mit Erfolg auf einem andern Wege darzustellen.

Abgesehen von der Ausbeute kommt bei dem Verfahren, welches Witt angegeben hat, noch der Umstand in Erwägung, dass sich das Keton von dem α-Naphtol und der α-Naphtolsulfosäure sehr schwer trennen lässt. Man bezweckt das durch fraktionierte Krystallisation. Ich habe deshalb auch hier folgenden Weg eingeschlagen.

Ein Gewichtsteil α-Naphtol, fein pulverisiert, wurde zu einer Lösung von 1,5 Gewichtsteilen Chlorzink in 1,5 Gewichtsteilen Eisessig zugegeben und auf dem Sandbade bis auf 145°—150° erhitzt, bis die Lösung rot geworden ist. Das Erhitzen dauerte im Durchschnitt 10—15 Minuten. Dann wurde die Schmelze in Wasser gegossen, wobei das α-Acetonaphtol gemischt mit dem unangegriffenen α-Naphtol in rotbraun gefärb-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXI. 321a.

ten Krystallen ausfällt. Um diese von einander zu trennen, benutzte ich die angenehme Eigenschaft des Ketons, dass es aus seiner alkalischen Lösung durch Kochsalz ausgefällt werden kann, was mit dem α-Naphtol bekanntlich nicht der Fall ist. Zu diesem Zwecke löst man das abgesaugte und mit verdünnter Salzsäure nachgewaschene ursprünglische Reaktionsprodukt in verdünnter warmer Natronlauge und fällt dann das Keton mit konzentrierter Kochsalzlösung aus. Das Natronsalz des Ketons fällt schon in der Wärme fast vollständig in schön gelben Nadeln aus, während das α-Naphtolnatrium gelöst zurückbleibt. Das Keton wird nun abfiltriert und mit warmem Wasser ausgewaschen.

Um aus dem Natriumsalz das reine α-Acetonaphtol zu gewinnen, zersetzt man es mit Schwefelsäure. Das Keton fällt in grün gefärbten prismatischen Nadeln aus, die zur weiteren Reinigung zuerst aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert wurden, die bei 103° schmelzen. Die schwache grüne Farbe scheint dem Keton eigen zu sein.

Das Keton ist in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther in der Wärme löslich, auch etwas in Wasser. Aus Natronlauge fällt es sogleich in schön gelben Nadeln aus, welche in Wasser nicht so leicht löslich sind.

Wenn auch der Schmelzpunkt des Ketons (103°) mit demjenigen von Witt angegebenen übereinstimmt, so hat doch eine Analyse des Ketons das noch mehr bestätigt.

0,2486 g Substanz gaben 0,704 g CO_2 = 0,192 g C = 77,23 % und 0,1236 g H_2O = 0,0137 g H = 5,51 %.

$$\text{Berechnet für } C_{10} H_6 \overset{(OH)}{COCH_3}$$

$$C = 77{,}41\,\%;\ H = 5{,}37\,\%.$$

Die Hydroxylaminverbindung dieses Ketons ist schon zum Nachweis des Ketoncharakters von Witt dargestellt.

Durch Oxydation konnte ich die Stellung der Acetylgruppe auch hier nicht ermitteln.

Acetylverbindung des α-Acetonaphtols.

$$\alpha - C_{10} H_6 - \overset{(O\,.\,COCH_3)}{CO\,.\,CH_3}.$$

Chloracetyl wirkt auf das Keton schon in der Kälte ein. Zur Gewinnung der Acetylverbindung des Ketons verfährt man so, dass man zum Keton einen Überschuss von Chloracetyl zugiebt und gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chloracetyls erstarrt die Verbindung allmählich zu einem Krystallbrei. Die Acetylverbindung wird aus Alkohol, besser noch aus Essigsäure umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 80°.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{14} H_{12} O_3$	Gefunden:
$C = 73{,}68\,\%$	$C = 73{,}81\,\%$
$H = 5{,}26\,\%$	$H = 5{,}53\,\%$.

Die Verbindung krystallisiert in hellgrünen, durchsichtigen Nadeln. Mit Wasser längere Zeit gekocht, regeneriert das Keton. Beim Kochen mit absolutem Alkohol wird der erfrischende Geruch des Essigäthers wahrnehmbar.

Mononitro-α-Acetonaphtol.

$$\alpha - C_{10} H_5 NO_2 \begin{matrix} OH \\ COCH_3 \end{matrix}$$

wird gewonnen durch Übergiessen des α-Acetonaphtols mit konzentrierter Salpetersäure. Die Reaktion tritt sofort unter Entwicklung von roten Dämpfen ein. Zur Begünstigung der Ausbeute muss für eine gute Abkühlung gesorgt sein. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt das Reaktionsprodukt in hellbraunen Flocken aus, welches zur Reinigung zuerst in Eisessig unter Zusatz von Thierkohle ausgekocht und dann aus Alkohol oder besser aus Äther umkrystallisiert wird. Es stellt, aus Äther auskrystallisiert, gelbe längliche Prismen vor, die bei 135° schmelzen und in Alkohol sowie in Eisessig schwer löslich sind.

Berechnet für $C_{12} H_9 NO_4$	Gefunden:
C = 62 %	C = 61,76 %
H = 3,49 %	H = 4,03 %
N = 6,02 %	N = 6,48 %.

Dibrom-α-Acetonaphtol.

$$\alpha - C_{10} H_4 Br_2 \begin{matrix} OH \\ COCH_3 \end{matrix}.$$

Man erhält diese Verbindung auf demselben Wege wie die früher beschriebenen Dibromverbindungen.

Es stellt gelbe harte Krystalle vor, die bei 143—145° schmelzen.

Das Dibromid ist ausgezeichnet durch seine schwere Löslichkeit in üblichen Solventien, krystallisiert aus viel Eisessig, nachdem es in der Siedehitze desselben gelöst war.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab:

0,342 g Substanz gaben 0,3713 g AgBr. oder 0,15 g Br, was in Prozenten = 46,2%.
Berechnet für $C_{12} H_8 O_2 Br_2$ = 46,51%.

Dibrom-α-Acetonaphtolacetat.

$$\alpha - C_{10} H_4 Br_2 \begin{matrix}(OCH_3\ CO)\\(COCH_3)\end{matrix}$$

wird erhalten durch Bromieren der Acetylverbindung des Monooxy-α-Naphtylmethylketons und stellt schwachgelbe dünne Nadeln vor, die in Alkohol, Eisessig, Äther löslich sind und bei 135° schmelzen. Es wird durch Kali verseift und es resultiert ein Dibromid, welches in Bezug auf sein chemisches Verhalten dieselben Eigenschaften wie die vorige Verbindung besitzt.

Einwirkung von Alkalien auf die Dibromverbindungen.

Das Verhalten der Dibromoxyketone gegen Alkalien bietet ein Mittel, um zu entscheiden, ob die Bromatome im Kerne oder in der Seitenkette substituiert sind.

Engler und Wöhrle beobachteten, dass das Dibromid des Acetophenons, sowie seiner Ortho- und Meta-Nitroderivate durch verdünnte Alkalien in der Kälte nach folgender Gleichung in Mandelsäure, respektive o- und m-Nitromandelsäure umgewandelt wird:

$$C_6 H_5 - CO . CHBr_2 + 2\ KOH = C_6 H_5 CH (OH) COOH + 2\ BrK.$$

Um diesen Verseifungsprozess auszuführen, liess ich zuerst stärkere und dann schwächere Alkalien in der Wärme und in der Kälte auf das Dioxydibrom-

acetophenon einwirken und wandte schliesslich, als keine Dioxymandelsäure in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte, sehr starke Alkalien an, zuerst in berechneter Menge und dann im Überschusse.

Bei allen Versuchen ohne Ausnahme resultierte ein schöner weisser Körper, der nach dem Umkrystallisieren noch Brom enthalten hat und sich wie durch den Schmelzpunkt und eine Brombestimmung als das ursprünglich angewandte Dibromdioxyacetophenon erwies.

Da aber jedesmal im Filtrate nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure etwas Brom sich nachweisen liess, dachte ich die Verseifung durch Kochen mit Kalilauge zu vervollständigen. Kocht man das Dibromid mit Kalilauge, so löst es sich zuerst mit hellroter Farbe, die immer dunkler wird, vollständig auf. Aus der Lösung fällt beim Ansäuern ein gelblicher Niederschlag, welcher nach dem Reinigen sich wieder als Dibromdioxyacetophenon erwies.

Da es anzunehmen war, dass die Dioxymandelsäure, ähnlich den andern Mandelsäuren, sich in Wasser sehr leicht löst, extrahierte ich das angesäuerte Filtrat mit Äther, um daraus die eventuell gebildete Dioxymandelsäure zu entziehen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb im Verhältnis zum angewandten Dibromid ein minimaler Rückstand, der noch zum Teil Brom enthielt, keiner säureähnlichen Natur war und keinen konstanten Schmelzpunkt hatte.

Die Bildung des Bromkaliums, welches fast bei jedem Versuche nachzuweisen war (die Brommenge schwankte jedesmal zwischen 3—8%, was durch Brom-

bestimmungen nachgewiesen war) lässt sich in der Weise erklären, dass hier eine partielle Zersetzung des Dibromdioxyacetophenons durch Alkalien stattfand, wenn auch die Bromatome im Kerne sind, was ja bei den Dibromphenolen ebenfalls der Fall ist.

Bei zwei Versuchen, in denen ich das Dibromphenol unter denselben Bedingungen mit Kalilauge behandelte, konnte ich einen partiellen Austausch von Brom nachweisen. Die Menge des ausgeschiedenen Broms war jedenfalls nicht sehr beträchtlich. Aus diesen Versuchen lässt sich annehmen, dass beim Dioxyacetophenon die Bromatome den Kern, nicht die Seitenkette substituiert haben.

Um die Konstitution des Nitrodibromdioxyacetophenons festzustellen, bediente ich mich des schon oben angegebenen Verfahrens und derjenigen Reaktion, die von Bender[1]) ermittelt worden ist.

Bei den ausgeführten Versuchen erster Art, infolge der grossen Menge Brom, die ich schon bei Anwendung verdünnter Alkalien erhielt, dachte ich zuerst, dass die Bromatome die Wasserstoffatome in der Seitenkette substituiert haben. Durch weitere Versuche musste ich aber von dieser Annahme Abstand nehmen, da nämlich im Rückstande, der nicht in krystallinischen Zustand überzuführen war, immer grössere Mengen Brom nachzuweisen waren. Da die Verseifung mit Kalilauge verhältnismässig rasch vor sich gegangen war, hielt ich es für zweckmässig, die Kalilauge zu umgehen.

Ich machte einen Versuch mit Sodalösung. Er-

[1]) Ber. XXI. 2496 b.

wärmt man das Nitrodioxydibromacetophenon mit solcher, so entsteht eine dunkelrote Lösung, aus welcher sich beim Zusatz von Säuren ein dunkelgelber, schwer filtrierbarer Körper als Niederschlag abscheidet. Derselbe wurde in möglichen Solventien gelöst, krystallisierte aber aus keinen. Im Filtrate, so auch im Rückstande, konnte Brom konstatiert werden. Beim Kochen mit Kalilauge von 1 : 10 bekommt man im Filtrate einen Bromniederschlag, der 34,75 % betrug, während von der Theorie 45,1 % gefordert werden.

Wenn man aber in's Auge fasst, dass die Halogensubstitutionsprodukte der nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, schon durch blosses Kochen mit Wasser in der Weise reagieren, dass die Halogene abgespalten werden (wie z. B. das Chloranhydrid der Pikrinsäure $C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl$, welches beim Kochen mit Wasser Pikrinsäure regeneriert), und wenn wir uns an die durch Versuche bewiesene Regel erinnern, dass, wenn in den halogensubstituierten Benzolen zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, die Halogene schon beim Erhitzen mit Natronlauge ersetzt werden, und zwar um so leichter, je mehr Nitro- oder Hydroxylgruppen vorhanden sind, so wird das Verhalten des im Kern substituierten Dibromnitrodioxyacetophenons erklärlich sein. Aus dieser Voraussetzung sollten im Dibromtrioxyacetophenon die Bromatome lockerer gebunden sein, was auch eine Thatsache ist. Der zweite Beweis, dass die Bromatome nicht in der Seitenkette substituiert sind, sollte der folgende sein.

Bender[1]) zeigte, dass, wenn im Acetophenon oder

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXI. 2496. b.

dessen Derivate zwei Bromatome in der Seitenkette sich befinden, die letzten mit Phenylhydrazin in der Weise reagieren, dass ihre Stelle die Gruppe $C_6 H_5 N_2H$ ersetzt unter Freiwerden von Bromwasserstoff.

Die folgende Gleichung veranschaulicht diese Reaktion:

$$C_6 H_5 COCHBr_2 + 4\, C_6 H_5 NH - NH_2 =$$
$$C_6 H_5 - \underset{\underset{\displaystyle C_6 H_5 - NH - N}{\|}}{C} - CH = (\underset{\underset{\displaystyle NH - C_6 H_5}{|}}{N} + H_2O +$$
$$2\, C_6 H_5 - NH - NH_2 \,.\, HBr.$$

Ich habe diesen Versuch nach den Vorschriften von Bender ausgeführt und als Reaktionsprodukt erhielt ich nicht die bromfreie Verbindung des Ketons, in welchem die zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe $C_6 H_5 - NH - N =$ ersetzt sind, sondern die Phenylhydrazinverbindung des Dibrommononitrodioxyacetophenons.

Auch hier also sind die Bromatome im Kerne.

Auf dieselbe Weise führte ich die Versuche mit dem Dibromtrioxyacetophenon aus. Bemerkenswert ist bei dieser Verbindung, dass sie von Alkalien stark angegriffen wird, und obgleich beim Kochen mit Kalilauge die Bromatome vollständig ersetzt werden (bis auf 3—4 %, je nach der Dauer der Reaktion), so resultierte doch eine Verbindung, die infolge ihrer schmutzigbraunen Farbe, unkonstanten Schmelzpunktes und der Unfähigkeit, krystallinisch erhalten zu werden, sich nicht zur Analyse eignete. Auf Grund der einschlägigen Litteratur ist auch dieses Verhalten vollständig erklärlich, da das Xanthagallol, ein Bromsubstitutions- und Additionsprodukt des Pyrrogallols dasselbe Ver-

halten zeigt, es spaltet nämlich durch Kochen mit Kalilauge seine Bromatome fast vollständig ab, ohne dass eine analysierbare Verbindung infolge der leichten Oxydierbarkeit des Pyrrogallols resultiert.

Die Bender'sche Reaktion ist auch hier in derselben Weise vor sich gegangen, wie bei der früheren Verbindung.

Das Monooxyacetophenondibromid stimmt in Bezug auf sein Verhalten gegen Alkalien mit dem Dibromresacetophenon überein. Es wird von den Alkalien nicht so stark angegriffen, so dass nach dem Ansäuren das Ausgangsprodukt resultiert.

Das Dibrom-α-Acetonaphtol weicht von den übrigen Dibromverbindungen etwas ab. Es löst sich in Natronlauge nicht vollständig auf, es hinterlässt einen rotgefärbten Rückstand, wahrscheinlich das Natronsalz der Dibromverbindung.

Nachdem der Rückstand abfiltriert und das Filtrat angesäuert ist, fällt ein Niederschlag aus, der sich, aus Eisessig umkrystallisiert, als das Dibromid erwies.

Die Dibromverbindung des α-Acetonaphtolacetats wird von der Kalilauge zuerst in der Weise verseift, dass das reine Dibromid frei wird, welches sich gerade so verhält, wie die soeben beschriebene Verbindung. Die Acetylverbindung verhält sich gegen Brom gerade so wie das reine Keton, auch hier also treten die Bromatome im Kern ein, was eigentlich vorauszusetzen war.

Da es mit Sicherheit vorauszusetzen war, dass das Benzoat dasselbe Verhalten zeigen wird, habe ich diese Versuche nicht ausgeführt.

Fassen wir nun die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen, so sind folgende hervorzuheben:

1. Die hydroxylierten aromatisch fetten Ketone weichen in ihrem Verhalten gegen Brom von den nicht hydroxylierten Ketonen ab, sie zeigen sich vielmehr den hydroxylierten Kohlenwasserstoffen analog, indem das Brom die Wasserstoffatome im Kerne, nicht aber in der Seitenkette ersetzt.

2. Infolge dessen sind die Versuche, eine Dioxymandelsäure nach der Engler-Wöhrle'schen Reaktion zu erhalten, resultatlos geblieben.

3. In dem Verhalten der Dibromverbindungen gegen Alkalien zeigte sich dieselbe Gesetzmässigkeit, die für die Halogen-Substitutionsprodukte charakteristisch sind, nämlich:

a. Bei grösserer Anzahl vorhandener Hydroxylgruppen sind die Bromatome leichter ersetzbar. Während das Dibromresacetophenon durch Kochen mit Kalilauge (1 : 10) zwischen 3—8% Brom abgiebt, wird bei dem Dibromgallacetophenon die grösste Menge Brom bis auf einen Rest von 3—4% unter denselben Bedingungen abgegeben.

b. Durch Eintritt einer Nitrogruppe in das Dibromresacetophenon werden die Bromatome sehr leicht ersetzt, man erhält aber dabei kein analysierbares Reaktionsprodukt, wie auch beim Dibromgallacetophenon, infolge der leichten Oxydierbarkeit dieser Verbindung in Gegenwart von Alkalien an der Luft.

4. Die CH_3-CO-Gruppe, die das Hydroxylwasser-

stoffatom im α-Acetonaphtol ersetzt hatte, war von keinem Einflusse in Bezug auf das Verhalten desselben gegen Brom.

5. Wie die andern Phenole liefert auch das α-Naphtol mit Eisessig und Chlorzink ein entsprechendes Keton: α-Acetonaphtol.

6. In den Phenolen wird nicht das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, sondern dasjenige des Kerns durch die Acetogruppe ersetzt, was durch die Hydroxylamin- und Phenylhydrazinverbindungen zur Evidenz nachgewiesen ist.

Mit einem Satze können wir die Ergebnisse dieser Untersuchungen so formulieren, dass die hydroxylierten fett-aromatischen Ketone in ihrem Verhalten gegen Brom von den nicht hydroxylierten vollständig abweichen, sich vielmehr in dieser Hinsicht den Phenolen vollständig analog zeigen. Und nicht nur in dieser, sondern wie wir gesehen haben, stimmen auch ihre Bromderivate mit denjenigen der Phenole überein, kurz der Charakter der Phenole spiegelt sich in den oben beschriebenen Ketonen vollständig wider. Es lässt sich a priori voraussetzen, dass die Äther dieser Ketone sich in ihrem chemischen Verhalten von den Ketonen selbst als verschieden erweisen werden, und daraus lässt sich die volle Analogie der Ketone mit den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen ersehen. Die Versuche in dieser Richtung, die jetzt im hiesigen chemischen Laboratorium im Gange sind, bestätigen diese Ansicht.